

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2000-062077

(43) Date of publication of application : 29.02.2000

(51) Int.Cl.

B32B 9/00
C04B 35/48
G01N 27/409
H01M 8/02

(21) Application number : 10-230852

(71) Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22) Date of filing : 17.08.1998

(72) Inventor : OTA YUKIHIRO

SETOYAMA MAKOTO

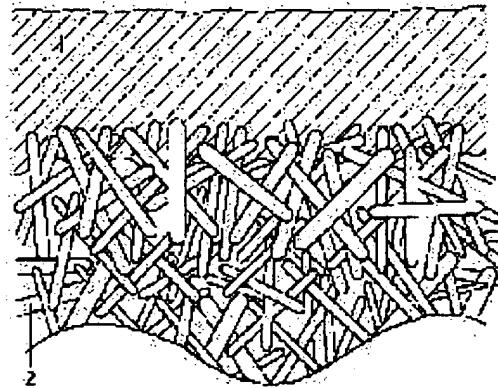
BOKU TATSUTAMA

(54) COMPOSITE MATERIAL OF THIN ZIRCONIA FILM AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a thin yttria stabilizing zirconia film (thin YSZ film) efficiently and the thin YSZ film having no pinholes by forming the thin YSZ film on a porous trisilicon tetranitride sintered body.

SOLUTION: In the composite material of a thin zirconia film, a thin yttria stabilizing zirconia film (thin YSZ film) 1 is formed on a porous trisilicon tetranitride sintered body 2. The sintered body 2 is prepared by sintering trisilicon tetranitride (SiN) and making SiN porous. The porous SiN sintered body has structure in which numbers of SiN columnar crystals are entangled complexly with each other. The porosity of the sintered body is 30-80%, and when the average pore diameter of the pores is formed to be 0.01-50 μm , the minute thin YSZ film can be formed. By controlling the short axis length of the columnar crystals of the sintered body to be 0.05-10 μm , the thin YSZ film in which both bonding points of the columnar crystals and mechanical strength as a whole are stabilized can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-62077

(P2000-62077A)

(43)公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51)Int.Cl.
B 32 B 9/00
C 04 B 35/48
G 01 N 27/409
H 01 M 8/02

識別記号

F I
B 32 B 9/00
H 01 M 8/02
C 04 B 35/48
G 01 N 27/58

マーク* (参考)
A 4 F 1 0 0
K 4 G 0 3 1
B 5 H 0 2 6
A

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-230852

(22)出願日 平成10年8月17日 (1998.8.17)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 太田 造啓

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工
業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 濑戸山 誠

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工
業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 100074206

弁理士 鎌田 文二 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジルコニア薄膜の複合材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 多孔質基材上にYSZ薄膜を効率よく形成さ
せると共に、ピンホールフリーのYSZ薄膜を形成しよ
うとするものである。

【解決手段】 四塗化三ケイ素多孔質焼結体上に、イッ
トリア安定化ジルコニア薄膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 四塗化三ケイ素多孔質焼結体上に、イットリア安定化ジルコニア薄膜を形成してなるジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項2】 四塗化三ケイ素多孔質焼結体上に、電子伝導性薄膜を介して、イットリア安定化ジルコニア薄膜を形成してなるジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項3】 四塗化三ケイ素多孔質焼結体の気孔率が30~80%である請求項1又は2に記載のジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項4】 四塗化三ケイ素多孔質焼結体の気孔の平均孔径が、0.01~50μmである請求項1乃至3のいずれかに記載のジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項5】 四塗化三ケイ素多孔質焼結体は、アスペクト比3~30の柱状結晶から構成される請求項1乃至4のいずれかに記載のジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項6】 四塗化三ケイ素多孔質焼結体の厚みが、0.1~10mmである請求項1乃至5のいずれかに記載のジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項7】 イットリア安定化ジルコニア中のイットリアの含有量が7~15mol%である請求項1乃至6のいずれかに記載のジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項8】 イットリア安定化ジルコニア薄膜の膜厚が、上記四塗化三ケイ素多孔質焼結体の気孔の平均孔径の10~200倍である請求項1乃至7のいずれかに記載のジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項9】 イットリア安定化ジルコニア薄膜の内部応力が、圧縮応力で0.1~10GPaである請求項1乃至8のいずれかに記載のジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項10】 イットリア安定化ジルコニア薄膜を構成する粒子の粒径が、0.1~3μmである請求項1乃至9のいずれかに記載のジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項11】 イットリア安定化ジルコニア薄膜が、 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{cc/s}$ の気体気密性を有する膜である請求項1乃至10のいずれかに記載のジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項12】 上記電子伝導性薄膜がNiからなり、この電子伝導性薄膜が四塗化三ケイ素多孔質焼結体の外周に形成される請求項1乃至11のいずれかに記載のジルコニア薄膜の複合材料。

【請求項13】 イットリア安定化ジルコニア薄膜を、アーカイオンプレーティング法又はイオンプレーティング法により、四塗化三ケイ素多孔質焼結体又は電子伝導性薄膜上に形成するジルコニア薄膜の複合材料の製造方法。

【請求項14】 パルス状の直流の負バイアス電圧を印加してイットリア安定化ジルコニア薄膜を形成する請求項13に記載のジルコニア薄膜の複合材料の製造方法。

【請求項15】 パルスの周波数が10~400kHz、パルス幅が2.5~100μmである請求項13又

は14に記載のジルコニア薄膜の複合材料の製造方法。

【請求項16】 負電圧を印加する時間が1~50μ秒である請求項13乃至15のいずれかに記載のジルコニア薄膜の複合材料の製造方法。

【請求項17】 負電圧が、その尖頭値で-10~-2000Vである請求項13乃至16のいずれかに記載のジルコニア薄膜の複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】この発明は、ジルコニア薄膜の複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ガスセンサ等には、ジルコニアのバルク状の焼結体が使用されていた。この焼結体は、機械的強度が十分でないため、使用時に厚みを厚くする必要がある。また、耐熱衝撃性を向上させるため、この焼結体組織の微粒化が必要であり、このため、イットリウムの添加量が制限されていた。

20 【0003】また、最近、酸素等のガスのセンサや燃料電池の固体電解質として、イットリア安定化ジルコニア薄膜を多孔質基材に成膜したものが検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、多孔質基材上にイットリア安定化ジルコニア薄膜を成膜する場合、ピンホールのない、ピンホールフリー膜を形成する必要がある。このため、スパッタリング法やCVD法等の通常の成膜法では、このピンホールフリー膜を形成するのが困難である。

30 【0005】また、電解質層を形成し、この電解質層を経て酸素イオンを供給して、成長表面で塩化物原料と反応してイットリア安定化ジルコニアを形成する電気化学的気相体積法(EVD法)があるが、装置コストが高く、原料ガスの利用率が低く、成膜速度が低いため、高コストとなる問題点を有する。

【0006】このコスト面の問題を回避する方法として、溶射法が検討されるが、この方法では緻密膜の形成が困難で、また、100μm以上の膜厚が必要となる。また、成膜後、ゾルゲル法等による封孔処理が必要となる。

40 【0007】さらにまた、減圧下で溶射法を行うことにより、膜の緻密化の検討も行われているが、十分な緻密膜が得られていない。

【0008】そこで、この発明は、多孔質基材上にイットリア安定化ジルコニア薄膜を効率よく形成させると共に、ピンホールフリーのイットリア安定化ジルコニア薄膜を形成しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明は、四塗化三ケイ素多孔質焼結体上に、イットリア安定化ジルコニア薄膜を形成することにより、上記の課題を解決したのであ

る。

【0010】柱状結晶からなる四塗化三ケイ素多孔質焼結体の表面にイットリア安定化ジルコニア薄膜を形成させるので、イットリア安定化ジルコニア薄膜を効率よく形成することができ、また、ピンホールフリーのイットリア安定化ジルコニア薄膜を形成することができる。

【0011】上記四塗化三ケイ素多孔質焼結体上に、電子伝導性薄膜を介して、イットリア安定化ジルコニア薄膜を形成させる。この電子伝導性薄膜は、電極として使用することができるので、酸素等のガスセンサや燃料電池に利用することが可能となる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態を説明する。この発明にかかるジルコニア薄膜の複合材料は、四塗化三ケイ素多孔質焼結体上に、イットリア安定化ジルコニア薄膜を形成してなる。

【0013】上記四塗化三ケイ素多孔質焼結体は、四塗化三ケイ素(Si₃N₄) (以下、「SiN」と略す。)を焼結し、多孔質化したものである。このSiN多孔質焼結体は、図1に示すように、多数のSiNの柱状結晶が複雑に絡み合った構造を有している。

【0014】このSiN多孔質焼結体の気孔率は、30~80%が好ましい。30%未満ではガス透過性が十分でない。80%を越えると機械的強度が不足し、また、金属(Ni、Pt等)の担持量が不足し、所期の性能が出なくなる場合がある。

【0015】上記SiN多孔質焼結体の気孔の平均孔径は、0.01~50μmが好ましく、0.05~1μmがより好ましい。0.01μm未満だとガス透過性が十分でなく、50μmを越えると機械的強度が低くなり、また、SiN多孔質焼結体表面に形成されるイットリア安定化ジルコニア薄膜の緻密性が低下する。

【0016】上記SiN多孔質焼結体の柱状結晶のアスペクト比は、3~30が好ましい。3未満だと機械的強度が十分でない。また、30を越えても良いが、製造が困難となる場合があり、30で十分である。

【0017】上記SiN多孔質焼結体の柱状結晶の短軸長は、0.05~10μmが好ましく、0.1~1μmがより好ましい。0.05μm未満だと柱状結晶の強度が弱くなり、全体的な機械的強度が低下し、10μmを越えると柱状結晶同士の結合点が減り、全体的な機械的強度低下が生じる。

【0018】上記SiN多孔質焼結体の厚みは、0.1~10mmが好ましい。0.1mm未満だと機械的強度が低下し、実用に供することができなくなる場合が生じる。また、10mmを越えると気体の拡散量が減少し、表面にイットリア安定化ジルコニア薄膜を形成してこれを素子として使用する場合、素子としての機能が低下する。

【0019】上記SiN多孔質焼結体を製造するために

は種々の方法があるが、例えば、特許再公表公報6-827929号に記載の方法があげられる。この方法は、塗化ケイ素粉末にイットリウム等の希土類元素を有する化合物を混合し、成形し、この成形体を窒素含有雰囲気下で1500~2100℃の温度で熱処理する方法である。これにより、 β -Si₃N₄からなる柱状結晶を析出することができ、気孔率の高い多孔体を製造することができる。

【0020】上記のイットリア安定化ジルコニア(以下、「YSZ」と略す。)とは、安定化剤としてイットリアを含有するジルコニアをいう。

【0021】このYSZ中のイットリアの含有量は、7~15mol%が好ましい。7mol%未満だと酸素イオンの伝導のものとなる酸素欠陥量が少なくなり、目的の性能が出にくくなる。また、15mol%を越えると、イットリウム原子が酸素イオンを伝導させるサイトを塞ぎ、酸素イオンの伝導度が低下し、実用に供することができなくなる。

【0022】上記YSZ薄膜の膜厚は、上記SiN多孔質焼結体の気孔の平均孔径の10~200倍が好ましい。10倍未満だとピンホールが生じやすくなり、200倍を越えると酸素イオン伝導度が低下し、YSZ薄膜素子への印加電圧の上昇、駆動温度の上昇が必要となり、出力密度の低下が起き、効率が悪くなる場合がある。

【0023】上記SiN多孔質焼結体とYSZ薄膜との熱膨張係数の差は大きいため、SiN多孔質焼結体上にYSZ薄膜を成膜させにくい場合がある。このとき、YSZ薄膜に内部応力を加えて成膜すると、SiN多孔質焼結体とYSZ薄膜との剥離が生じにくく好ましい。このYSZ薄膜の内部応力は、圧縮応力で、0.1~10GPaが好ましい。0.1GPa未満だと、室温から700℃に昇温する際の熱膨張差による引っ張り応力が吸収できなくなり好ましくない。また、10GPaを越えると、SiN多孔質焼結体とYSZ薄膜との界面の接合力を越えるため、YSZ薄膜の剥離が生じる。また、SiN多孔質焼結体の強度を越える値となり、SiN多孔質焼結体に割れ等を生じさせる。上記の内部応力の測定方法としては、成膜前後のSiN多孔質焼結体のそりの量から測定する方法や、X線回折によるピークのシフト量から測定する方法等があげられる。また、この圧縮応力をYSZ被膜に加える方法としては、例えば、後述するアーキオンプレーティング法において、基板温度、パルス状DCバイアス印加電圧、周波数を調整する方法があげられる。

【0024】上記YSZ薄膜を構成する粒子の粒径は、0.1~3μmが好ましい。0.1μm未満だと粒子の影響により、YSZ薄膜のイオン伝導性が悪くなり、この複合材料を素子として使用するとき、素子としての機能が低下する。また、3μmを越えると、界面における

粒子の面積が減り、全体として薄膜の機械的強度が低下し、クラックが入りやすくなる。また、気体の気密性が低下し、この複合材料を素子として使用するとき、素子の性能が低下する。

【0025】上記YSZ薄膜の気体気密性は、 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{cc}/\text{秒}$ が好ましい。気体気密性は高いほうがよく、 $1 \times 10^{-9} \text{ atm} \cdot \text{cc}/\text{秒}$ よりも高くて、電気化学素子としての性能を除外することないが、 $1 \times 10^{-9} \text{ atm} \cdot \text{cc}/\text{秒}$ 程度あれば十分である。また、 $1 \times 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{cc}/\text{秒}$ よりも低いと、ガスが透過しすぎる。

【0026】上記YSZ薄膜1は、図1に示すように、SiN多孔質焼結体2の表面の柱状結晶間に浸透しながら形成される。このため、上記YSZ薄膜1は、SiN多孔質焼結体2に密着性よく形成される。また、このYSZ薄膜1とSiN多孔質焼結体2との間に、電極として、電子伝導性薄膜を設けてよい。この場合、電子伝導性薄膜を構成する金属をスパッタ法等でSiN多孔質焼結体2に蒸着させることにより形成される。このような電子伝導性薄膜の例としては、図1に示すようなNi層3や、図3に示すようなPt層4があげられる。これらの層は平滑な平面薄膜を形成するのではなく、図2や図3に示すように、SiN多孔質焼結体2表面の柱状結晶に沿って形成されるので凹凸が生じ、YSZ薄膜1は密着性よく形成される。

【0027】また、上記電子伝導性薄膜をSiN多孔質焼結体の外周にスパッタ法等により、形成してもよい。このようにすれば、ガス透過性を有する電極を得ることができる。

【0028】YSZ薄膜1を、SiN多孔質焼結体2表面上、又は、電子伝導性薄膜上に形成する方法としては、イオンプレーティング法（以下、「IP」と略する。）があげられる。これは、蒸発粒子の一部をイオン化し運動エネルギーを大きくしたものであり、形成される薄膜の密着性や緻密性等の膜質の改良を行うことができる方法である。イオンプレーティング法としては、多陰極熱電子照射法、高周波励起法、中空陰極法、クラスターイオンビーム法、活性化反応蒸着法、アークイオンプレーティング法（以下、「AIP」と略する。）があげられる。AIPとは、図4の概念図に示すように、陰極に蒸発源11を用い、アーク放電によってプラズマ16中にイオン12、13を発生させ、これを陽極に設けた基材14に蒸着させる方法である。この蒸発源11としては、YSZ薄膜1の原料となるイットリウムを含有するジルコニウム合金が用いられる。また、基材14としては、SiN多孔質焼結体2、又は、表面に電子伝導性薄膜を設けたSiN多孔質焼結体2が用いられる。

【0029】AIPにおいて原料を蒸発源11として蒸発させる場合、基材14には酸化被膜ができる。この場合、一般的には放電が不安定となり、短時間で放電は停

止するが、YSZ薄膜を形成させる場合は、放電は安定し、十分な酸化被膜が形成される。

【0030】上記の基材14に連結したDC電源15は、パルス状の直流電源とするのが好ましい。これにより、蒸発源11と基材14の間に、パルス状の直流の負バイアス電圧を印加することが可能となる。印加電圧をパルス状とすることにより、形成させるYSZ薄膜の組織が緻密化し、また、YSZ薄膜を構成する単位粒子の粒径が微細化する。このため、気体気密性が向上する。

【0031】上記パルスの周波数は $10 \sim 400 \text{ kHz}$ が好ましく、また、パルス幅は $2.5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。パルスの周波数が 10 kHz 未満である場合、又は、パルス幅が $100 \mu\text{m}$ を越える場合は、負電圧の印加される時間が長くなり、絶縁破壊的に薄膜組織が破壊される場合が生じる。また、パルスの周波数が 400 kHz を越える場合、又は、パルス幅が $5 \mu\text{m}$ 未満である場合は、負電圧を印加させる時間が短すぎるため、バイアスの効果が果たせない場合が生じる。

【0032】上記の負電圧を印加する時間は、 $1 \sim 50 \mu\text{s}$ が好ましい。 $1 \mu\text{s}$ 未満の場合は、負電圧を印加させる時間が短すぎるため、バイアスの効果が果たせない場合が生じる。また、 $50 \mu\text{s}$ より長い場合は、負電圧の印加される時間が長くなり、絶縁破壊的に薄膜組織が破壊される場合が生じる。

【0033】上記の負電圧は、その尖頭値で $-10 \sim -2000 \text{ V}$ が好ましく、 $-100 \sim -1000 \text{ V}$ がより好ましい。 -10 V 未満だと、負電圧が低すぎて、バイアスの効果が果たせない場合が生じる。 -2000 V を越えると、負電圧が高すぎ、絶縁破壊的に薄膜組織が破壊される場合が生じる。

【0034】上記方法で得られたジルコニア薄膜の複合材料は、酸素センサや燃料電池等に応用することができる。酸素センサとして用いる場合は、図3に示すように、電極たる電子伝導性薄膜としてPt層4を用い、YSZ薄膜1の外層に他の電極としてPt層4'をスパッタ法等で積層する。そして、図5に示すように、両電極であるPt層4、4'の間に直流電源21及び電流計22を設けることにより、酸素センサとして使用することができる。

【0035】この酸素センサは、従来のアルミナ上にYSZ薄膜を積層したものに比べ、耐熱衝撃性や機械的強度に優れている。

【0036】上記方法で得られたジルコニア薄膜の複合材料を燃料電池として用いる場合は、図2に示すように、電極たる電子伝導性薄膜としてNi層3を用い、YSZ薄膜1の外層に他の電極としてLaSrMnO₃層5をAIP等で積層する。また、SiN多孔質焼結体2は、その外周をNi層3で覆う。この積層構造を一単位として、図6に示すように、セパレータ6を介して何重にも積層させる。この一方の電極たる各Ni層とインバ

ータ23とをリード線で結線し、また、他方の電極たる各LaSrMnO₃層5とインバータ23とをリード線で結線する。上記インバータ23は、得られた電圧を交流電圧に変換して出力する。

【0037】上記セパレータ6は、Ni-Cr合金等で形成され、また、一方の表面に水素流動溝7が設けられ、さらに、反対側の表面に酸素流動層8が設けられる。これらの各流動溝8、9より、原料たる水素及び酸素が供給される。

【0038】SiN多孔質焼結体2の外周をNi層3で覆うのは、燃料電池は、上記のように構成単位をセパレータ6を介して直列に積層するため、SiN多孔質焼結体2の外周に電気伝導性のものが必要となるためである。

【0039】また、上記YSZ薄膜は、固体電解質としての役割を果たすこととなる。

【0040】さらにまた、上記電極として用いられるNi層3のかわりに、Ni-YSZサーメットを使用してもよい。Ni-YSZサーメットを使用した場合であっても、その表面に積層されるYSZ薄膜は緻密なものが得られる。ただこの場合は、電極としてNi層を用いた場合に比べて、機械的強度及び寸法精度に若干劣る場合がある。

【0041】

【実施例】〔実施例1〕

(ジルコニア薄膜の複合材料の製造)特許再公表公報6-827929号に記載の方法にしたがい、直径21mm、厚み0.5mmのSiN多孔質焼結体を作成した。その気孔の平均孔径は0.1μm、気孔率は40%であった。このSiN焼結体表面には、Pt金属をスパッタ法にて、0.1μm厚に形成した。この焼結体を基材として、図4の概念図に示すAIP法にて、YSZ薄膜を形成した。蒸発源として、イットリウム含有ジルコニウム合金を使用した。アーク電流値は100A一定とした。基材は700°Cに加熱した。パルス状DCバイアス印加の条件は、30kHzで、負電圧が印加している時間は20μ秒で、負電圧の尖頭値は-600Vであった。成膜時間は90分で、その時の膜厚は10μmであった。得られたYSZ薄膜の気密性を、ヘリウムリークディテクターで測定したところ、空気に対しては、 $1 \times 10^{-9} \text{ atm} \cdot \text{cc}/\text{秒}$ であり、ヘリウムガスに対しては、 $5 \times 10^{-9} \text{ atm} \cdot \text{cc}/\text{秒}$ であり、いずれも、気密性を示した。

【0042】(酸素センサ)上記のジルコニア薄膜の複合材料のYSZ薄膜表面に、スパッタ法で、0.1μm厚みのPt薄膜を形成した。これを図5に示す酸素センサとしてその性能を調べた。700°Cで測定したところ、10ppm以下の低濃度から90%以上の高濃度まで、極めて高い直線性を有する出力電力が得られた。また、ガス濃度変化に対する応答性試験を行った。方法

は、測定容器の容量に対して十分な流量のガスを流し、酸素濃度を10m秒以内の瞬時に切替え、続いて、測定容器の容量に対して十分な流量のガスを流すようにした。その結果、ガス応答性は100m秒であった。

【0043】(燃料電池)上記のジルコニア薄膜の複合材料のYSZ薄膜表面に、AIP法でLaSrMnO₃被膜を形成した。そして、図6に示すように、セパレータを介して直線状に積層した。これを図6に示す燃料電池として組み立て、起電力測定装置にて性能を測定した。その結果、700°Cで、出力電圧1V、電流密度0.8A/cm²の出力が得られ、高い性能を有していた。

【0044】(耐熱性試験)上記のジルコニア薄膜の複合材料の耐熱衝撃性試験を次の方法で実施した。100°Cに加熱された電気炉中に、上記のジルコニア薄膜の複合材料に熱電対を付けて投入し、その昇温温度を測定した。その結果、700°C/秒であった。さらに、100°Cまで加熱された試料を炉中より取り出し、水中に投入して急冷却した。このジルコニア薄膜の複合材料に熱電対の気密性を試験したが、空気、ヘリウムに対して、試験前と変化は見られなかった。また、このジルコニア薄膜の複合材料を用い、上記のように酸素センサ及び燃料電池を構成し、性能を測定した。その結果、性能の変化は見られなかった。さらに、このジルコニア薄膜の複合材料について、電子顕微鏡及び色素での着色による方法で、クラック及びピンホールの発生状況を観察した。その結果、クラック及びピンホールは観察されなかった。

【0045】〔実施例2、比較例1〕

30 (気孔率の異なるSiN多孔質焼結体を使用した場合)表1に記載の気孔率を有するSiN多孔質焼結体を使用した以外は、実施例1と同様にしてジルコニア薄膜の複合材料を製造した。また、金属伝導性薄膜としては、実施例1と同様の方法を用いて、Ni薄膜又はPt薄膜を形成した。得られたジルコニア薄膜の複合材料を用いて、実施例1に記載の酸素センサを作製し、その結果を表1に示す。なお、表1における符号は下記の意味を示す。

直線性: ○は直線性を有することを示す。また、×は直線性を有さないことを示す。

ガス応答性: ○は200m秒以下で良好であることを示す。△は200m秒を越え、350m秒未満でやや良好であることを示す。×は400m秒で不良であることを示す。

機械強度: 曲げ強度をいい、○印は10MPa以上で良好であることを示す。×印は10MPa未満で不良であることを示す。

総合評価: ○は、上記3評価で全てが○のものを示す。×は、上記3評価のうち1つでも×のあるものを示す。

【表1】

| | | 気孔率 (%) | 酸素センサ | | | 総合評価 |
|------|---|------------|-------|----------------|------|------|
| | | | 直線性 | ガス応答性 (m/s) | 機械強度 | |
| 実施例2 | 1 | 30 | ○ | 200 | ○ | ○ |
| | 2 | 40 | ○ | 100 | ○ | ○ |
| | 3 | 45 | ○ | 50 | ○ | ○ |
| | 4 | 50 | ○ | 40 | ○ | ○ |
| | 5 | 60 | ○ | 30 | ○ | ○ |
| | 6 | 70 | ○ | 25 | ○ | ○ |
| | 7 | 80 | ○ | 15 | ○ | ○ |
| 比較例1 | 1 | 85 | ○ | 13 | ○ | × |
| | 2 | 87 | ○ | 12 | ○ | × |
| | 3 | 5 | × | 500 | × | ○ |
| | 4 | 10 | × | 400 | × | ○ |
| | 5 | 20 | × | 350 | △ | ○ |
| | 6 | 25 | × | 250 | △ | ○ |

【0047】結果

気孔率が30~80%の場合は、酸素センサとしては良好であったが、気孔率が30%未満の場合は、酸素分子の供給量が不足し、所定の性能がでなかった。また、80%を越える場合は、機械的強度が不足すると同時に、金属伝導性薄膜としてのNi薄膜又はPt薄膜の担持量が不足し、所定の性能が出なかった。

【0048】〔実施例3、比較例2〕

(平均孔径の異なるSiN多孔質焼結体を使用した場合)表2に記載の平均孔径を有するSiN多孔質焼結体を使用した以外は、実施例1と同様にしてジルコニア薄膜の複合材料を製造した。また、金属伝導性薄膜としては、実施例1と同様の方法を用いて、Ni薄膜又はPt薄膜を形成した。得られたジルコニア薄膜の複合材料を*

*用いて、実施例1に記載の酸素センサを作製し、機械強度(まげ強度)を測定した。また、実施例1に記載の燃料電池を作製し、電池出力を測定した。その結果を表2に示す。なお、表2における符号は下記の意味を示す。
機械強度：曲げ強度をいい、○印は10 MPa以上で良好であることを示す。×印は10 MPa未満で不良であることを示す。

30 電池出力：○印は0.2 W/m²以上で良好であることを示す。×印は0.2 W/m²未満で不良であることを示す。

総合評価：○は、上記2評価で全てが○のものを示す。
×は、上記2評価のうち1つでも×のあるものを示す。

【0049】

【表2】

11

12

| 実 施 例 3 | 試 料 | 平均孔径 (μ m) | 酸素センサ | | 燃料電池 | | 総合評価 | |
|------------------|--------------|--------------------|---------------|-----------------------------|------|------|------|---|
| | | | 機械強度 (MPa) | 電池出力 (W/m ²) | ○ | ○ | | |
| 8 | 0.01 | 10,000 | ○ | 0.2 | ○ | ○ | | |
| 9 | 0.05 | 2,000 | ○ | 0.4 | ○ | ○ | | |
| 10 | 0.1 | 1,000 | ○ | 0.8 | ○ | ○ | | |
| 11 | 1 | 100 | ○ | 0.8 | ○ | ○ | | |
| 12 | 10 | 50 | ○ | 0.8 | ○ | ○ | | |
| 13 | 20 | 30 | ○ | 0.8 | ○ | ○ | | |
| 14 | 25 | 20 | ○ | 0.85 | ○ | ○ | | |
| 15 | 50 | 10 | ○ | 0.88 | ○ | ○ | | |
| 比較 例 2 | 比較 試 料 | 7 | 60 | 9 | × | 0.90 | ○ | × |
| | | 8 | 70 | 7 | × | 0.95 | ○ | × |
| | | 9 | 80 | 5 | × | 1.00 | ○ | × |
| | | 10 | 100 | 3 | × | 1.00 | ○ | × |
| | | 11 | 0.001 | 100,000 | ○ | 0.05 | × | × |
| | | 12 | 0.005 | 50,000 | ○ | 0.10 | × | × |
| | | 13 | 0.007 | 30,000 | ○ | 0.12 | × | × |
| | | 14 | 0.007 | 20,000 | ○ | 0.15 | × | × |

【0050】〔実施例4、比較例3〕

(YSZ薄膜の厚みを変えた場合) 表3に記載の平均孔径を有するSiN多孔質焼結体及び表3に示す膜厚を有するYSZを使用した以外は、実施例1と同様にしてジルコニア薄膜の複合材料を製造した。また、金属伝導性薄膜としては、実施例1と同様の方法を用いて、Ni薄膜又はPt薄膜を形成した。得られたジルコニア薄膜の複合材料を用いて、実施例1に記載の燃料電池を作製し、気体気密性、電池出力、及び駆動温度を測定した。その結果を表3に示す。なお、表3における符号は下記の意味を示す。

* 気体気密性：○印は $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-7}$ で良好であることを示す。×印は上記以外の範囲で不良であることを示す。

電池出力：○印は 0.2 W/m^2 以上で良好であることを示す。×印は 0.2 W/m^2 未満で不良であることを示す。

総合評価：○は、上記2評価で全てが○のものを示す。×は、上記2評価のうち1つでも×のあるものを示す。

【0051】

【表3】

*

13

14

| | | | YSZ 膜厚 (μm) | SiN 孔径 (μm) | 燃料電池 | | | 総合評価 |
|------------------|--------------|-----|-------------------|--------------------|--------------------|------|-----|------|
| 実 施 例 4 | 試 料 | 16 | 10 | 0.1 | 5×10^{-9} | ○ | 0.8 | ○ ○ |
| | | 17 | 20 | 0.1 | 1×10^{-8} | ○ | 0.5 | ○ ○ |
| | | 18 | 100 | 0.1 | 1×10^{-8} | ○ | 0.4 | ○ ○ |
| | | 19 | 1 | 0.1 | 1×10^{-8} | ○ | 0.5 | ○ ○ |
| | | 20 | 5 | 0.5 | 1×10^{-8} | ○ | 0.3 | ○ ○ |
| | 比較 試 料 | 15 | 0.1 | 0.1 | 1×10^{-8} | × | 0.1 | × × |
| | 16 | 0.5 | 0.1 | 1×10^{-8} | × | 0.15 | × × | |
| | 17 | 500 | 1.0 | 1×10^{-8} | ○ | 0.1 | × × | |
| | 18 | 10 | 1.5 | 1×10^{-8} | × | 0.1 | × × | |

【0052】〔比較例4〕

(厚みの異なるSiN多孔質焼結体を使用した場合) 厚みの異なるSiN多孔質焼結体を使用した以外は、実施例1と同様にしてジルコニア薄膜の複合材料を製造した。また、金属伝導性薄膜としては、実施例1と同様の方法を用いて、Ni薄膜又はPt薄膜を形成した。得られたジルコニア薄膜の複合材料を用いて、実施例1に記載の酸素センサを作製し、機械強度(まげ強度)及びガス応答性を測定した。その結果、厚みが0.1mm未満の場合は、2MPaの曲げ強度を示し、各用途に供する事ができないことが明らかとなった。また、10mmを越えた場合は、ガス応答性が1000m秒を示し、酸素ガスの供給量が不足した。さらに、使用可能となる温度への昇温に1分以上を有した。これらのため、所期の性能を引き出せなかった。

【0053】〔比較例5〕

(YSZ被膜の圧縮応力を変えた場合) AIP法の基板温度、パルス状DCバイアス印加電圧、周波数を調整することにより、YSZ被膜の圧縮応力を調整した以外は、実施例1に記載の方法にしたがってジルコニア薄膜の複合材料を製造した。内部応力は、基板の反り量で算出した。

【0054】その結果、圧縮応力が0.1GPa未満の場合、ジルコニア薄膜の複合材料700°Cに加熱した電気炉に投入すると、YSZ薄膜にクラックが生じた。また、圧縮応力が10GPaを越えると、YSZ薄膜の形成後、SiN焼結体にクラックが生じていることがわかった。

【0055】

【発明の効果】この発明によれば、柱状結晶のSiN多孔質焼結体の表面にYSZ薄膜を形成するので、効率よくYSZ薄膜が形成されると共に、ピンホールフリーの*

* YSZ薄膜が得られる。

【0056】また、パルス状の直流の負バイアス電圧を印加して、AIPによりYSZ薄膜を形成させるので、形成されるYSZ薄膜は緻密なものとなる。

【0057】このジルコニア薄膜の複合材料は、酸素等のガスセンサや燃料電池に利用することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明にかかるジルコニア薄膜の複合材料の断面図

【図2】燃料電池を構成する一単位の積層構造の断面図

【図3】酸素センサの積層構造の断面図

【図4】AIPを示す概念図

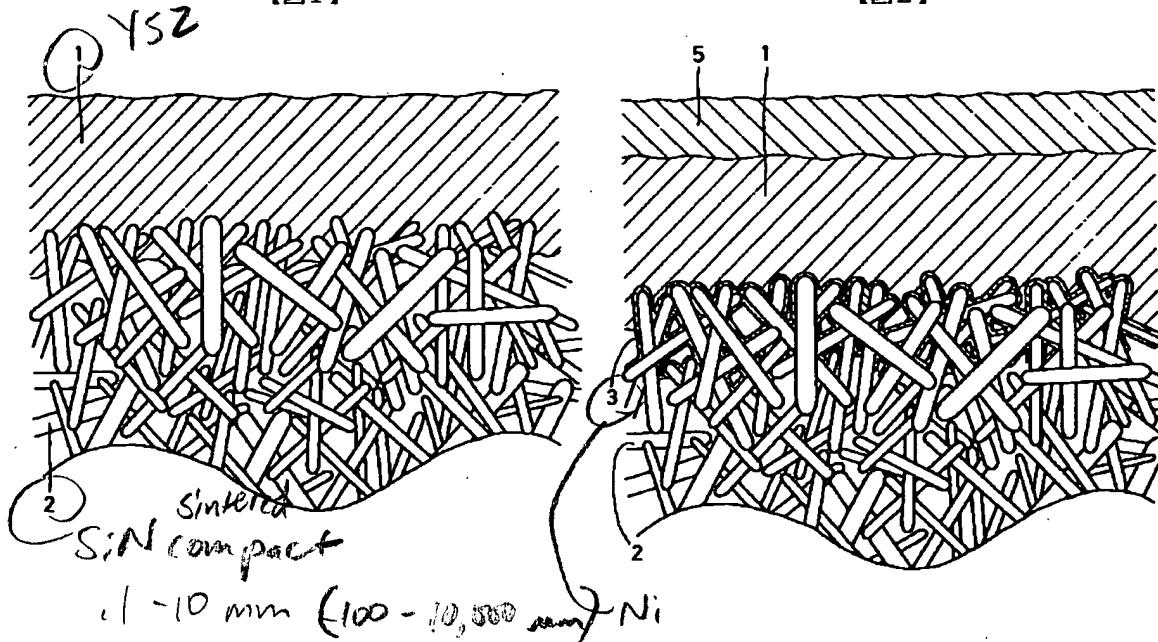
【図5】酸素センサの構成を示す一部断面図

【図6】燃料電池の構成を示す一部断面図

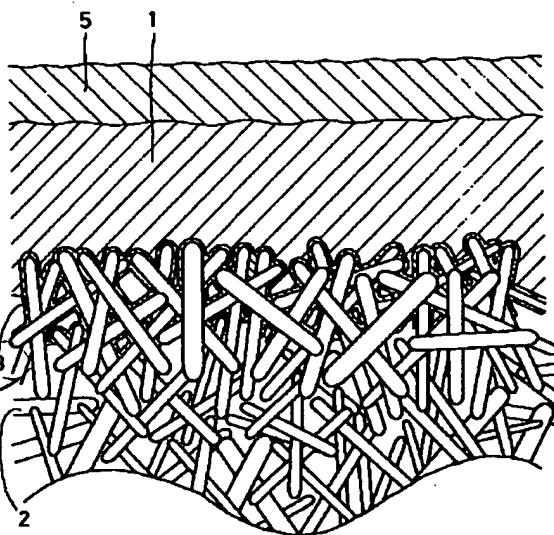
【符号の説明】

- 1 YSZ薄膜
- 2 SiN多孔質焼結体
- 3 Ni層
- 4, 4' Pt層
- 5 LaSrMnO₃層
- 6 セパレーター
- 7 水素流动溝
- 8 酸素流动溝
- 11 蒸発源
- 12 イオン
- 13 イオン
- 14 基材
- 15 DC電源
- 16 プラズマ
- 21 電圧計
- 22 電流計
- 23 インバータ

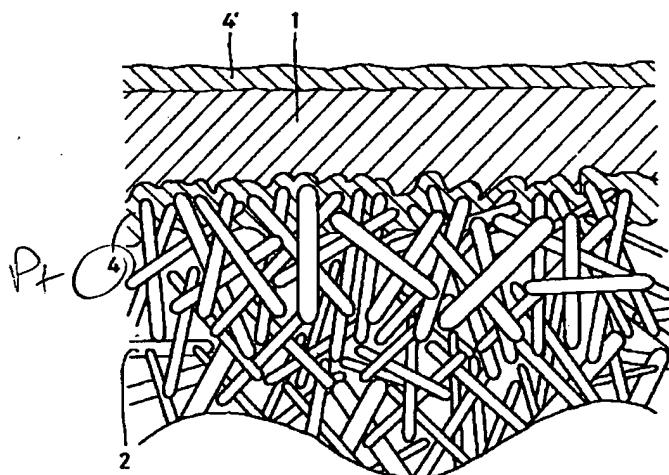
【図1】



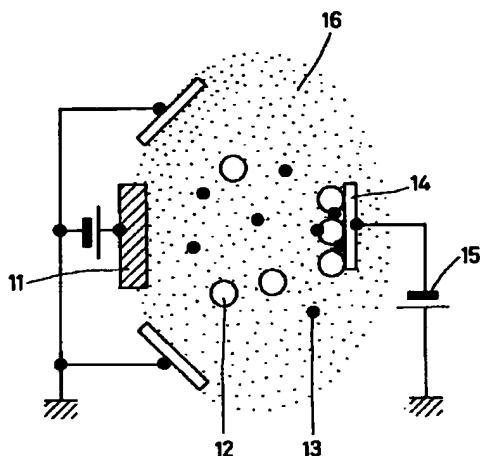
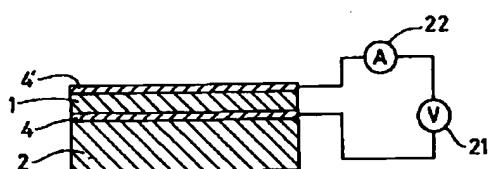
【図2】



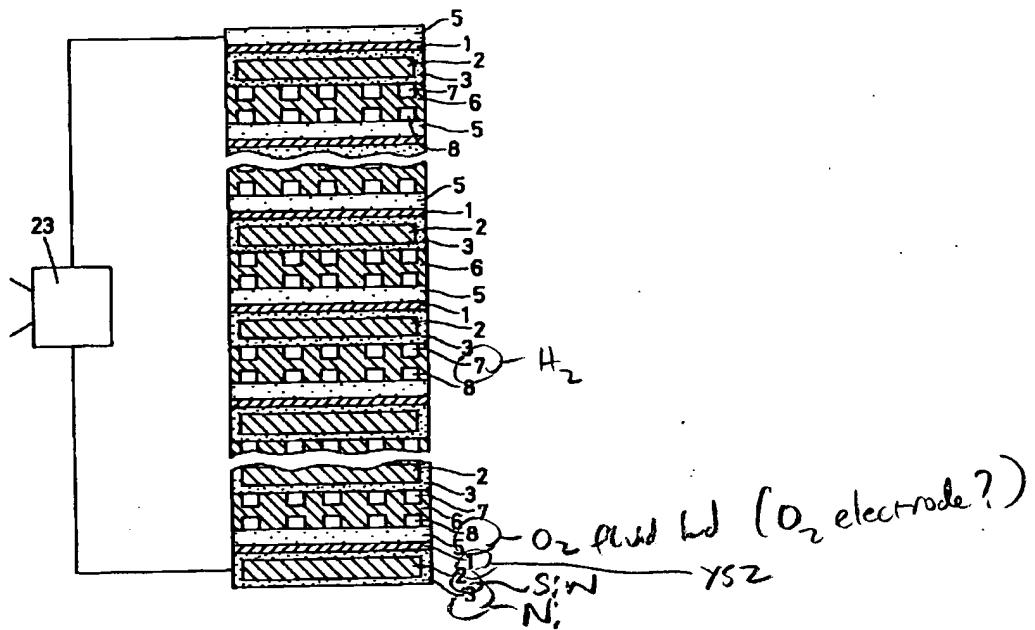
【図3】



【図4】

【図5】 O₂ sensor

【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 朴辰珠

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業
株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 4F100 AA12A AA17B AA27B AB16C

AB24C AD03C AD05A AR00C

BA02 BA03 BA04 BA07 BA10A

BA10B DE03A DJ10A EH66B

EJ48A GB41 GB61 JD02B

JG01C JK01 JM02B JM02C

YY00A YY00B

4G031 AA08 AA12 AA23 AA38 BA07

BA20 CA04 CA08 CA09 GA06

5H026 AA06 BB00 BB01 BB04 CX04

EE02 EE13 HH00 HH03 HH04

HH05 HH06 HH09 HH10

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Composite material of the zirconia thin film which comes to form a yttria-stabilized-zirconia thin film on a 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact.

[Claim 2] Composite material of the zirconia thin film which comes to form a yttria-stabilized-zirconia thin film on a 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact through an electronic conduction nature thin film.

[Claim 3] Composite material of the zirconia thin film according to claim 1 or 2 whose porosity of a 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact is 30 - 80%.

[Claim 4] Composite material of the zirconia thin film according to claim 1 to 3 whose average aperture of the pore of a 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact is 0.01-50 micrometers.

[Claim 5] A 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact is the composite material of the zirconia thin film according to claim 1 to 4 which consists of columnar crystals of aspect ratios 3-30.

[Claim 6] Composite material of the zirconia thin film according to claim 1 to 5 whose thickness of a 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact is 0.1-10mm.

[Claim 7] Composite material of the zirconia thin film according to claim 1 to 6 whose content of the yttria in yttria stabilized zirconia is 7-15-mol%.

[Claim 8] Composite material of the zirconia thin film according to claim 1 to 7 whose thickness of a yttria-stabilized-zirconia thin film is 10 to 200 times the average aperture of the pore of the above-mentioned 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact.

[Claim 9] Composite material of the zirconia thin film according to claim 1 to 8 whose internal stress of a yttria-stabilized-zirconia thin film is 0.1-10GPa in compressive stress.

[Claim 10] Composite material of the zirconia thin film according to claim 1 to 9 whose particle size of the particle which constitutes a yttria-stabilized-zirconia thin film is 0.1-3 micrometers.

[Claim 11] Composite material of the zirconia thin film according to claim 1 to 10 whose yttria-stabilized-zirconia thin film is film which has the gas airtightness of a $1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-7}$ atm-cc/second.

[Claim 12] Composite material of the zirconia thin film according to claim 1 to 11 with which this electronic conduction nature thin film is formed in the periphery of a 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact by the above-mentioned electronic conduction nature thin film consisting of nickel.

[Claim 13] The manufacture approach of the composite material of the zirconia thin film which forms a yttria-stabilized-zirconia thin film by the arc ion plating method or the ion plating method on a 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact or an electronic conduction nature thin film.

[Claim 14] The manufacture approach of the composite material of the zirconia thin film according to claim 13 which impresses the negative bias electrical potential difference of a pulse-like direct current, and forms a yttria-stabilized-zirconia thin film.

[Claim 15] The manufacture approach of the composite material of a zirconia thin film according to claim 13 or 14 that the frequency of a pulse is 10-400kHz, and pulse width is 2.5-100 micrometers.

[Claim 16] The manufacture approach of the composite material of a zirconia thin film according to claim 13 to 15 that the time amount which impresses a negative electrical potential difference is 1 - 50

microseconds.

[Claim 17] The manufacture approach of the composite material of a zirconia thin film according to claim 13 to 16 that a negative electrical potential difference is -10--2000V in the cusp value.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the composite material of a zirconia thin film.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the sintered compact of the shape of bulk of a zirconia was used for the gas sensor. Since this sintered compact does not have the enough mechanical strength, it needs to thicken thickness at the time of an activity. Moreover, in order to raise thermal shock resistance, the atomization of this sintered compact organization is required, and, for this reason, the addition of an yttrium was restricted.

[0003] Moreover, what formed the yttria-stabilized-zirconia thin film to the porosity base material is examined as the sensor of gas, such as oxygen, or a solid electrolyte of a fuel cell recently.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when forming a yttria-stabilized-zirconia thin film on a porosity base material, it is necessary to form the pinhole free film without a pinhole. For this reason, it is difficult to form this pinhole free film by the usual forming-membranes methods, such as the sputtering method and a CVD method.

[0005] Moreover, although there is an electrochemical gaseous-phase volume method (EVD law) which forms an electrolyte layer, supplies oxygen ion through this electrolyte layer, reacts with a chloride raw material on a growth front face, and forms yttria stabilized zirconia, equipment cost is high and the utilization factor of material gas is low, and since the membrane formation rate is low, it has a trouble used as high cost.

[0006] As an approach of avoiding the problem of this cost side, although a spraying process is examined, by this approach, formation of the precise film is difficult and thickness 100 micrometers or more is needed. Moreover, sealing by a sol gel process etc. is needed after membrane formation.

[0007] Although examination of membranous eburnation is also performed by performing a spraying process under reduced pressure further again, enough precise film is not obtained.

[0008] Then, this invention tends to form a pinhole free-lancer's yttria-stabilized-zirconia thin film while making a yttria-stabilized-zirconia thin film form efficiently on a porosity base material.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention solved the above-mentioned technical problem by forming a yttria-stabilized-zirconia thin film on a 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact.

[0010] Since a yttria-stabilized-zirconia thin film is made to form in the front face of the 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact which consists of a columnar crystal, a yttria-stabilized-zirconia thin film can be formed efficiently, and a pinhole free-lancer's yttria-stabilized-zirconia thin film can be formed.

[0011] A yttria-stabilized-zirconia thin film is made to form through an electronic conduction nature thin film on the above-mentioned 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact. Since this electronic conduction nature thin film can be used as an electrode, it becomes possible [using for gas sensors and

fuel cells, such as oxygen,].

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained. The composite material of the zirconia thin film concerning this invention comes to form a yttria-stabilized-zirconia thin film on a 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact.

[0013] The above-mentioned 4 nitriding 3 silicon porosity sintered compact sinters and porosity-izes 4 nitriding 3 silicon (Si₃N₄) (it abbreviates to "SiN" hereafter.). This SiN porosity sintered compact has the structure with which the columnar crystal of much SiN(s) became entangled intricately, as shown in drawing 1.

[0014] 30 - 80% of the porosity of this SiN porosity sintered compact is desirable. Less than 30% is not enough as gas permeability. If 80% is exceeded, mechanical strengths run short, and the amounts of support of metals (nickel, Pt, etc.) run short, and there is a case where the expected engine performance stops coming out.

[0015] The average aperture of the pore of the above-mentioned SiN porosity sintered compact has desirable 0.01-50 micrometers, and its 0.05-1 micrometer is more desirable. The compactness of the yttria-stabilized-zirconia thin film which a mechanical strength will become low if gas permeability is not enough if it is less than 0.01 micrometers, and 50 micrometers is exceeded, and is formed in a SiN porosity sintered compact front face falls. see [0022]

[0016] As for the aspect ratio of the columnar crystal of the above-mentioned SiN porosity sintered compact, 3-30 are desirable. A mechanical strength is not enough if it is less than three. Moreover, although 30 may be exceeded, manufacture may become difficult and 30 is enough.

[0017] The minor-axis length of the columnar crystal of the above-mentioned SiN porosity sintered compact has desirable 0.05-10 micrometers, and is more desirable. [of 0.1-1 micrometer] If the reinforcement of a columnar crystal will become weak if it is less than 0.05 micrometers, an overall mechanical strength falls and 10 micrometers is exceeded, the joint of columnar crystals will decrease and overall mechanical-strength lowering will arise.

[0018] The thickness of the above-mentioned SiN porosity sintered compact has 0.1-10 desirablemm. If it is less than 0.1mm, a mechanical strength will fall, and the case where it becomes impossible to present practical use arises. Moreover, if 10mm is exceeded, when a gaseous diffusing capacity will decrease, a yttria-stabilized-zirconia thin film will be formed in a front face and it will use this as a component, the function as a component falls.

[0019] Although there are various approaches in order to manufacture the above-mentioned SiN porosity sintered compact, the approach of a publication is raised [patent re-announcement official report / No. 827929 / six to], for example. This approach is the approach of mixing and fabricating the compound which has rare earth elements, such as an yttrium, to nitriding cay prime powder, and heat-treating this Plastic solid at the temperature of 1500-2100 degrees C under a nitrogen content ambient atmosphere. thereby -- beta-Si₃N₄ from -- the becoming columnar crystal can be deposited and a porous body with high porosity can be manufactured.

[0020] The above-mentioned yttria stabilized zirconia (it abbreviates to "YSZ" hereafter.) says the zirconia which contains yttria as a stabilizing agent.

[0021] 7-15-mol% of the content of the yttria in this YSZ is desirable. If it is less than [7mol%], the amount of oxygen defects which becomes the basis of conduction of oxygen ion will decrease, and it will be hard coming to come out the engine performance of the object. When 15-mol% is exceeded, an yttrium atom takes up the site which makes oxygen ion conduct, the conductivity of oxygen ion falls, and it becomes impossible moreover, to present practical use.

[0022] The thickness of the above-mentioned YSZ thin film has ten to 200 desirable times of the average aperture of the pore of the above-mentioned SiN porosity sintered compact. If it is less than 10 times, it will become easy to produce a pinhole, if 200 times are exceeded, oxygen ionic conductivity may fall, lifting of the applied voltage to a YSZ thin film and lifting of actuation temperature may be needed, lowering of output density may occur, and effectiveness may worsen. see [0015]

[0023] Since the difference of the coefficient of thermal expansion of the above-mentioned SiN porosity

sintered compact and a YSZ thin film is large, it may be hard to make a YSZ thin film form on a SiN porosity sintered compact. When internal stress is applied to a YSZ thin film at this time and membranes are formed, exfoliation with a SiN porosity sintered compact and a YSZ thin film is hard to be generated and is desirable. The internal stress of this YSZ thin film is compressive stress, and its 0.1-10GPa is desirable. If it is less than 0.1 GPa, it becomes impossible to absorb the tensile stress by the differential thermal expansion at the time of carrying out temperature up to 700 degrees C from a room temperature, and is not desirable. Moreover, if 10GPa is exceeded, in order to exceed the junction force of the interface of a SiN porosity sintered compact and a YSZ thin film, exfoliation of a YSZ thin film arises. Moreover, it becomes a value exceeding the reinforcement of a SiN porosity sintered compact, and a SiN porosity sintered compact is made to produce a crack etc. As a measuring method of the above-mentioned internal stress, the approach of measuring from the amount of the camber of the SiN porosity sintered compact before and behind membrane formation, the approach of measuring from the shift amount of the peak by the X diffraction, etc. are raised. Moreover, as an approach of applying this compressive stress to a YSZ coat, the method of adjusting substrate temperature, pulse-like DC-bias applied voltage, and a frequency is raised, for example in the arc ion plating method mentioned later. [0024] The particle size of the particle which constitutes the above-mentioned YSZ thin film has desirable 0.1-3 micrometers. If it is less than 0.1 micrometers, when the ion conductivity of a YSZ thin film will worsen and will use this composite material as a component under the effect of a particle, the function as a component falls. Moreover, if 3 micrometers is exceeded, the area of the particle in an interface will decrease, the mechanical strength of a thin film will fall as a whole, and a crack will become easy to enter. Moreover, when gaseous airtightness falls and this composite material is used as a component, the engine performance of a component falls.

[0025] The gas airtightness of the above-mentioned YSZ thin film has a desirable $1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-7}$ atm-cc/second. The higher one of gas airtightness is good, and even if higher than a 1×10^{-9} atm-cc/second, the engine performance as an electrochemistry component is not alienated, but it is enough if it is a 1×10^{-9} atm-cc/second grade. Moreover, if lower than a 1×10^{-7} atm-cc/second, gas will penetrate too much.

[0026] The above-mentioned YSZ thin film 1 is formed permeating between the columnar crystals of the front face of the SiN porosity sintered compact 2, as shown in drawing 1. For this reason, the above-mentioned YSZ thin film 1 is formed in the SiN porosity sintered compact 2 with sufficient adhesion. Moreover, an electronic conduction nature thin film may be prepared as an electrode between this YSZ thin film 1 and the SiN porosity sintered compact 2. In this case, it is formed by making the SiN porosity sintered compact 2 vapor-deposit the metal which constitutes an electronic conduction nature thin film by a spatter etc. As an example of such an electronic conduction nature thin film, the nickel layer 3 as shown in drawing 1, and the Pt layer 4 as shown in drawing 3 are raised. These layers do not form a smooth flat-surface thin film, but since they are formed along with the columnar crystal of SiN porosity sintered compact 2 front face as shown in drawing 2 or drawing 3, irregularity produces them, and the YSZ thin film 1 is formed with sufficient adhesion.

[0027] Moreover, the above-mentioned electronic conduction nature thin film may be formed in the periphery of a SiN porosity sintered compact by a spatter etc. If it does in this way, the electrode which has gas permeability can be obtained.

[0028] As an approach of forming the YSZ thin film 1 on SiN porosity sintered compact 2 front face or an electronic conduction nature thin film, the ion plating method (it abbreviates to "IP" hereafter.) is raised. This is the approach that a part of evaporation particle can be ionized, kinetic energy can be enlarged, and membranous qualities formed, such as the adhesion of a thin film and compactness, can be improved. As an ion plating method, the multi-cathode thermoelectron irradiating method, a high-frequency excitation method, a hollow cathode method, the ionized cluster beam method, activated reactive evaporation, and the arc ion plating method (it abbreviates to "AIP" hereafter.) are raised. AIP is an approach which the base material 14 which used the evaporation source 11 for cathode, was made to generate ion 12 and 13 in the plasma 16 by arc discharge, and prepared this in the anode plate is made to vapor-deposit, as shown in the conceptual diagram of drawing 4. The zirconium alloy which contains

the yttrium used as the raw material of the YSZ thin film 1 as this evaporation source 11 is used. Moreover, as a base material 14, the SiN porosity sintered compact 2 or the SiN porosity sintered compact 2 which prepared the electronic conduction nature thin film in the front face is used.

[0029] When evaporating a raw material as an evaporation source 11 in AIP, an oxide skin is made to a base material 14. In this case, although discharge generally becomes unstable and discharge stops for a short time, when making a YSZ thin film form, discharge is stabilized and sufficient oxide skin is formed.

[0030] As for DC power supply 15 connected with the above-mentioned base material 14, considering as pulse-like DC power supply is desirable. This becomes possible to impress the negative bias electrical potential difference of a pulse-like direct current between an evaporation source 11 and a base material 14. By making applied voltage into the shape of a pulse, the particle size of the unit particle which the YSZ thin film tissue which makes it form does eburnation, and constitutes a YSZ thin film makes it detailed. For this reason, gas airtightness improves.

[0031] The frequency of the above-mentioned pulse has desirable 10-400kHz, and 2.5-100 micrometers of pulse width are desirable. When the frequency of a pulse is less than 10kHz, or when pulse width exceeds 100 micrometers, the time amount to which a negative electrical potential difference is impressed becomes long, and the case where thin film tissue is destroyed in dielectric breakdown arises. Moreover, since the time amount to which a negative electrical potential difference is made to impress is too short when the frequency of a pulse exceeds 400kHz, or when pulse width is less than 5 micrometers, the case where effectiveness of bias cannot be achieved arises.

[0032] The time amount which impresses the above-mentioned negative electrical potential difference has 1 - 50 desirable microseconds. In the case of less than 1 microsecond, since the time amount to which a negative electrical potential difference is made to impress is too short, the case where effectiveness of bias cannot be achieved arises. Moreover, when longer than 50 microseconds, the time amount to which a negative electrical potential difference is impressed becomes long, and the case where thin film tissue is destroyed in dielectric breakdown arises.

[0033] As for the above-mentioned negative electrical potential difference, -10--2000V are desirable at the cusp value, and -100--1000V are more desirable. - If it is less than [10V], the case where a negative electrical potential difference is too low to achieve the effectiveness of bias will arise. - If 2000V are exceeded, past [the high one] and the case where thin film tissue is destroyed in dielectric breakdown will arise [a negative electrical potential difference].

[0034] The composite material of the zirconia thin film obtained by the above-mentioned approach is applicable to an oxygen sensor, a fuel cell, etc. When using as an oxygen sensor, as shown in drawing 3, the laminating of Pt layer 4' is carried out to the outer layer of the YSZ thin film 1 by a spatter etc. as other electrodes, using the Pt layer 4 as an electrode slack electronic conduction nature thin film. And as shown in drawing 5, it can be used as an oxygen sensor by forming DC power supply 21 and an ammeter 22 between the Pt layer 4 which is two electrodes, and 4'.

[0035] This oxygen sensor is excellent at thermal shock resistance or a mechanical strength compared with what carried out the laminating of the YSZ thin film on the conventional alumina.

[0036] When using the composite material of the zirconia thin film obtained by the above-mentioned approach as a fuel cell, as shown in drawing 2, the nickel layer 3 is used as an electrode slack electronic conduction nature thin film, and it is LaSrMnO₃ as an electrode of others [outer layer / of the YSZ thin film 1]. The laminating of the layer 5 is carried out by AIP etc. Moreover, the SiN porosity sintered compact 2 covers the periphery in the nickel layer 3. By making this laminated structure into one unit, as shown in drawing 6, a laminating is carried out also to many [-fold] through a separator 6. The electrode slack each nickel layer and inverter 23 of one of these are connected with lead wire, and it is electrode slack each LaSrMnO₃ of another side. A layer 5 and an inverter 23 are connected with lead wire. The above-mentioned inverter 23 changes and outputs the obtained electrical potential difference to alternating voltage.

[0037] The above-mentioned separator 6 is formed with a nickel-Cr alloy etc., and the hydrogen floating slot 7 is formed on the surface of one side, and the oxygen fluid bed 8 is further formed on the surface of

an opposite hand. Raw material slack hydrogen and oxygen are supplied from each of these floating slots 8 and 9.

[0038] That of a wrap is because the thing of electrical conductivity is needed for the periphery of the SiN porosity sintered compact 2 in the nickel layer 3, in order that a fuel cell may carry out the laminating of the configuration unit to a serial through a separator 6 for the periphery of the SiN porosity sintered compact 2 as mentioned above.

[0039] Moreover, the above-mentioned YSZ thin film will play a role of a solid electrolyte.

[0040] A nickel-YSZ cermet may be used further again instead of the nickel layer 3 used as the above-mentioned electrode. Even if it is the case where a nickel-YSZ cermet is used, what has the precise YSZ thin film by which a laminating is carried out to the front face is obtained. Compared with the case where nickel layer is used as an electrode in this case, it may merely be inferior to a mechanical strength and dimensional accuracy a little.

[0041]

[Example] [Example 1]

(Manufacture of the composite material of a zirconia thin film) According to the approach of a publication, the SiN porosity sintered compact which are the diameter of 21mm and the thickness of 0.5mm was created [patent re-announcement official report / No. 827929 / six to]. The average aperture of the pore was 0.1 micrometers, and porosity was 40%. Pt metal was formed in this SiN sintered compact front face in the spatter at 0.1-micrometer thickness. The YSZ thin film was formed by using this sintered compact as a base material by the AIP method shown in the conceptual diagram of drawing 4. The yttrium content zirconium alloy was used as an evaporation source. The arc current value was considered as 100A regularity. The base material was heated at 700 degrees C. The conditions of pulse-like DC-bias impression were 30kHz, the time amount which the negative electrical potential difference is impressing was 20 microseconds, and the cusp value of a negative electrical potential difference was -600V. Membrane formation time amount was 90 minutes, and the thickness at that time was 10 micrometers. When the airtightness of the obtained YSZ thin film was measured by the helium leak detector, to air, it was a 1×10^{-9} atm-cc/second, and to gaseous helium, it is a 5×10^{-9} atm-cc/second and all showed gas airtightness.

[0042] (Oxygen sensor) Pt thin film of 0.1-micrometer thickness was formed in the YSZ thin film front face of the composite material of the above-mentioned zirconia thin film by the spatter. The engine performance was investigated as an oxygen sensor which shows this to drawing 5. When measured at 700 degrees C, the output power which has linearity very high from low concentration 10 ppm or less to 90% or more of high concentration was obtained. Moreover, the responsibility trial to gas concentration change was performed. To the capacity of a measurement container, the gas of sufficient flow rate is changed to a sink, and it changes an oxygen density to the instant within 10m second, then the approach passed the gas of sufficient flow rate to the capacity of a measurement container. Consequently, gas responsibility was 100 m seconds.

[0043] (Fuel cell) To the YSZ thin film front face of the composite material of the above-mentioned zirconia thin film, it is LaSrMnO₃ with the AIP method. The coat was formed. And as shown in drawing 6, the laminating was carried out to the shape of a straight line through the separator. It assembled as a fuel cell which shows this to drawing 6, and the engine performance was measured with the electromotive force measuring device. Consequently, they are output voltage 1V and current density 0.8 A/cm² at 700 degrees C. The output was obtained and it had the high engine performance.

[0044] (Heat resistance test) The thermal-shock-resistance trial of the composite material of the above-mentioned zirconia thin film was carried out by the following approach. In the electric furnace heated by 1000 degrees C, the thermocouple was attached and switched on at the composite material of the above-mentioned zirconia thin film, and the temperature-up temperature was measured. Consequently, it was 700 degrees C/second. Furthermore, to 1000 degrees C, from the inside of a furnace, the heated sample was supplied to ejection and underwater and carried out sudden cooling. Although the gas airtightness of a thermocouple was examined to the composite material of this zirconia thin film, a trial front and change were not seen to air and helium. Moreover, using the composite material of this zirconia thin

film, the oxygen sensor and the fuel cell were constituted as mentioned above, and the engine performance was measured. Consequently, change of the engine performance was not seen. Furthermore, the crack and the generating situation of a pinhole were observed by the approach by coloring with an electron microscope and coloring matter about the composite material of this zirconia thin film. Consequently, the crack and the pinhole were not observed.

[0045] [An example 2, the example 1 of a comparison]

(When the SiN porosity sintered compact with which porosity differs is used) The composite material of a zirconia thin film was manufactured like the example 1 except having used the SiN porosity sintered compact which has the porosity of a publication for a table 1. Moreover, as a metallic conduction nature thin film, nickel thin film or Pt thin film was formed using the same approach as an example 1. Using the composite material of the obtained zirconia thin film, the oxygen sensor of a publication is produced in the example 1, and the result is shown in a table 1. In addition, the sign in a table 1 shows following semantics.

Linearity: It is shown that O has linearity. Moreover, it is shown that x does not have linearity.

Gas responsibility: It is shown that O is good less than [200m second]. ** exceeds 200 m seconds and it is shown that it is a little good less than [350m second]. x shows a poor thing in 400 m seconds.

Mechanical strength: Flexural strength is said and it is shown that O mark is good at 10 or more MPas. It is shown that x mark is poor at less than 10 MPas.

Comprehensive assessment: As for O, all show the thing of O by three above-mentioned assessment. x shows what has at least one x among three above-mentioned assessment.

[0046]

[A table 1]

| | | 気孔率 (%) | 酸素センサ | | | 総合評価 |
|-----------------------|---|------------|-------|---------------|------|------|
| | | | 直線性 | ガス応答性 (m秒) | 機械強度 | |
| 実 施 例 料 2 | 1 | 30 | ○ | 200 | ○ | ○ |
| | 2 | 40 | ○ | 100 | ○ | ○ |
| | 3 | 45 | ○ | 50 | ○ | ○ |
| | 4 | 50 | ○ | 40 | ○ | ○ |
| | 5 | 60 | ○ | 30 | ○ | ○ |
| | 6 | 70 | ○ | 25 | ○ | ○ |
| | 7 | 80 | ○ | 15 | ○ | ○ |
| 比 較 例 1 | 1 | 85 | ○ | 13 | ○ | × |
| | 2 | 87 | ○ | 12 | ○ | × |
| | 3 | 5 | × | 500 | × | ○ |
| | 4 | 10 | × | 400 | × | ○ |
| | 5 | 20 | × | 350 | △ | ○ |
| | 6 | 25 | × | 250 | △ | ○ |

[0047] When result porosity was 30 - 80%, as an oxygen sensor, it was good, but when porosity was less than 30%, the amount of supply of an oxygen molecule ran short, and the predetermined engine performance did not come out. Moreover, when 80% was exceeded, while mechanical strengths ran short, the amounts of support of nickel thin film as a metallic conduction nature thin film or Pt thin film

ran short, and the predetermined engine performance did not come out.

[0048] [An example 3, the example 2 of a comparison]

(When the SiN porosity sintered compact with which average apertures differ is used) The composite material of a zirconia thin film was manufactured like the example 1 except having used the SiN porosity sintered compact which has the average aperture of a publication for a table 2. Moreover, as a metallic conduction nature thin film, nickel thin film or Pt thin film was formed using the same approach as an example 1. Using the composite material of the obtained zirconia thin film, the oxygen sensor of a publication was produced in the example 1, and mechanical strength (bending reinforcement) was measured. Moreover, the fuel cell of a publication was produced in the example 1, and the cell output was measured. The result is shown in a table 2. In addition, the sign in a table 2 shows following semantics.

Mechanical strength: Flexural strength is said and it is shown that O mark is good at 10 or more MPas. It is shown that x mark is poor at less than 10 MPas.

Cell output: O mark is 0.2W/m². A good thing is shown above. x marks are 0.2 W/m². A poor thing is shown by the following.

Comprehensive assessment: As for O, all show the thing of O by two above-mentioned assessment. x shows what has at least one x between two above-mentioned assessment.

[0049]

[A table 2]

| 実 施 例 3 | 試 料 | 平均孔径 (μ m) | 酸素センサ | | 燃料電池 | | 総合評価 |
|------------------|--------------|--------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|------|
| | | | 機械強度 (MPa) | 電池出力 (W/m ²) | 機械強度 (MPa) | 電池出力 (W/m ²) | |
| 実 施 例 3 | 試 料 | 8 | 0.01 | 10,000 | ○ | 0.2 | ○ ○ |
| | | 9 | 0.05 | 2,000 | ○ | 0.4 | ○ ○ |
| | | 10 | 0.1 | 1,000 | ○ | 0.8 | ○ ○ |
| | | 11 | 1 | 100 | ○ | 0.8 | ○ ○ |
| | | 12 | 10 | 50 | ○ | 0.8 | ○ ○ |
| | | 13 | 20 | 30 | ○ | 0.8 | ○ ○ |
| | | 14 | 25 | 20 | ○ | 0.85 | ○ ○ |
| | | 15 | 50 | 10 | ○ | 0.88 | ○ ○ |
| 比較 例 2 | 比較 試 料 | 7 | 60 | 9 | × | 0.90 | ○ × |
| | | 8 | 70 | 7 | × | 0.95 | ○ × |
| | | 9 | 80 | 5 | × | 1.00 | ○ × |
| | | 10 | 100 | 3 | × | 1.00 | ○ × |
| | | 11 | 0.001 | 100,000 | ○ | 0.05 | × × |
| | | 12 | 0.005 | 50,000 | ○ | 0.10 | × × |
| | | 13 | 0.007 | 30,000 | ○ | 0.12 | × × |
| | | 14 | 0.007 | 20,000 | ○ | 0.15 | × × |

[0050] [An example 4, the example 3 of a comparison]

(When the thickness of a YSZ thin film is changed) The composite material of a zirconia thin film was

manufactured like the example 1 except having used YSZ which has the thickness shown in the SiN porosity sintered compact and table 3 which have the average aperture of a publication in a table 3. Moreover, as a metallic conduction nature thin film, nickel thin film or Pt thin film was formed using the same approach as an example 1. Using the composite material of the obtained zirconia thin film, the fuel cell of a publication was produced in the example 1, and gas airtightness, a cell output, and actuation temperature were measured. The result is shown in a table 3. In addition, the sign in a table 3 shows following semantics.

Gas airtightness: It is shown that O mark is good at 1×10^{-9} to 1×10^{-7} . It is shown that x mark is poor in range other than the above.

Cell output: O mark is 0.2 W/m^2 : A good thing is shown above. x marks are 0.2 W/m^2 . A poor thing is shown by the following.

Comprehensive assessment: As for O, all show the thing of O by two above-mentioned assessment. x shows what has at least one x between two above-mentioned assessment.

[0051]

[A table 3]

| | | YSZ 膜厚 (μm) | SiN 孔径 (μm) | 燃料電池 | | | 総合評価 | |
|------|------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|---|------|-----|
| | | | | 漏入ガス特性 (atm・cc/秒) | 電池出力 (W/m ²) | | | |
| 実施例4 | 試料 | 16 | 10 | 0.1 | 5×10^{-9} | O | 0.8 | O O |
| | | 17 | 20 | 0.1 | 1×10^{-8} | O | 0.5 | O O |
| | | 18 | 100 | 0.1 | 1×10^{-9} | O | 0.4 | O O |
| | | 19 | 1 | 0.1 | 1×10^{-8} | O | 0.5 | O O |
| | | 20 | 5 | 0.5 | 1×10^{-8} | O | 0.3 | O O |
| 比較例3 | 比較試料 | 15 | 0.1 | 0.1 | 1×10^{-5} | x | 0.1 | x x |
| | | 16 | 0.5 | 0.1 | 1×10^{-6} | x | 0.15 | x x |
| | | 17 | 500 | 1.0 | 1×10^{-6} | O | 0.1 | x x |
| | | 18 | 10 | 1.5 | 1×10^{-4} | x | 0.1 | x x |

[0052] [The example 4 of a comparison]

(When the SiN porosity sintered compact with which thickness differs is used) The composite material of a zirconia thin film was manufactured like the example 1 except having used the SiN porosity sintered compact with which thickness differs. Moreover, as a metallic conduction nature thin film, nickel thin film or Pt thin film was formed using the same approach as an example 1. Using the composite material of the obtained zirconia thin film, the oxygen sensor of a publication was produced in the example 1, and mechanical strength (bending reinforcement) and gas responsibility were measured. Consequently, when thickness was less than 0.1mm, the flexural strength of 2MPa was shown and it became clear that each application cannot be presented. Moreover, when 10mm was exceeded, gas responsibility showed 1000 m seconds, and the amount of supply of oxygen gas ran short. Furthermore, it had 1 minutes or more in the temperature up to the temperature which becomes usable. For these reasons, the expected engine performance was not able to be pulled out.

[0053] [The example 5 of a comparison]

(When the compressive stress of a YSZ coat is changed) According to the approach of a publication, the composite material of a zirconia thin film was manufactured [by adjusting the substrate temperature of the AIP method, pulse-like DC-bias applied voltage, and a frequency] in the example 1 except having adjusted the compressive stress of a YSZ coat. Internal stress was computed in the amount of curvatures

of a substrate.

[0054] Consequently, when compressive stress was less than 0.1 GPa and having been supplied to the electric furnace heated at 700 degrees C of composite material of a zirconia thin film, the crack arose in the YSZ thin film. Moreover, when compressive stress exceeded 10GPa(s), it turned out after formation of a YSZ thin film that the crack has arisen in the SiN sintered compact.

[0055]

[Effect of the Invention] Since a YSZ thin film is formed in the front face of the SiN porosity sintered compact of a columnar crystal, while a YSZ thin film is formed efficiently according to this invention, a pinhole free-lancer's YSZ thin film is obtained.

[0056] Moreover, since the negative bias electrical potential difference of a pulse-like direct current is impressed and a YSZ thin film is made to form by AIP, the YSZ thin film formed will become precise.

[0057] The composite material of this zirconia thin film becomes possible [using for gas sensors and fuel cells, such as oxygen,].

[Translation done.]